

DOCKET NO.: 278727US2PCT

JC20 Rec'd PCT/PTO 23 SEP 2005

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Toshihisa TOMIE

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP04/04031

INTERNATIONAL FILING DATE: March 24, 2004

FOR: METHOD AND APPARATUS FOR GENERATING LASER PRODUCED PLASMA

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
 Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	2003-080378	24 March 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP04/04031. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
 OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
 MAIER & NEUSTADT, P.C.



Marvin J. Spivak
 Attorney of Record
 Registration No. 24,913
 Surinder Sachar
 Registration No. 34,423
Corwin P. Umbach, Ph.D.
 Registration No. 40,211

Customer Number

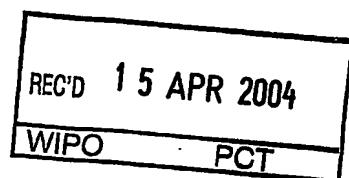
22850

(703) 413-3000
 Fax No. (703) 413-2220
 (OSMMN 08/03)

BEST AVAILABLE COPY

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

24. 3. 2004



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 3月 24日

出願番号
Application Number: 特願 2003-080378

[ST. 10/C] : [JP 2003-080378]

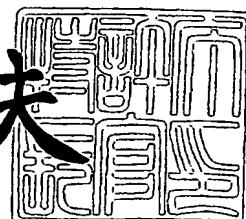
出願人
Applicant(s): 独立行政法人産業技術総合研究所

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 1月 23日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 223-02786
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H05H 1/00
【発明者】
【住所又は居所】 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
【氏名】 富江 敏尚
【特許出願人】
【識別番号】 301021533
【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所
【代表者】 吉川 弘之
【電話番号】 029-861-3280
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 レーザープラズマ発生方法及び装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 レーザーを物質に照射して得られるプラズマから輻射線を発生させるレーザープラズマ発生方法において、

上記物質は、多数の超微粒子が凝集した粒子集合体であり、分子間力や帶電による凝集あるいは超微粒子の融点以下で気化する材料を凝集剤とすることを特徴とするレーザープラズマ発生方法。

【請求項2】 請求項1に記載のレーザープラズマ発生方法において、

レーザー照射による加熱あるいは荷電粒子の照射あるいはその他の熱的、電気的、機械的衝撃を与えて、粒子集合体の構成微粒子を分裂拡散させたのちに、プラズマ生成の主パルスを照射することを特徴とするレーザープラズマ発生方法。

【請求項3】 請求項1又は2に記載のレーザープラズマ発生方法において

室温において液体である材料あるいは冷却によって液化する流体中に、粒子集合体を構成する超微粒子を混ぜ、その微粒子混合流体を噴流させて液滴化し、凝集剤としての流体を蒸発させて濃縮して粒子集合体を作成することを特徴とするレーザープラズマ発生方法。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載のレーザープラズマ発生方法において、

微粒子混合流体の媒質となる流体として、液体窒素、水あるいは有機溶媒を用いることを特徴とするレーザープラズマ発生方法。

【請求項5】 請求項3又は4に記載のレーザープラズマ発生方法において

粒子集合体の超微粒子の数の変動を小さくするために、微粒子混合流体は、水素イオン指数の調整や攪拌その他の手法で、流体中で溶解している超微粒子を一様に分散させたことを特徴とするレーザープラズマ発生方法。

【請求項6】 請求項3～5のいずれかに記載のレーザープラズマ発生方法において、

噴出させるノズルあるいはアパーチャーに規則的振動を与えて微粒子混合流体を液滴化することを特徴とするレーザープラズマ発生方法。

【請求項7】 請求項6に記載のレーザープラズマ発生方法において、ノズルあるいはアパーチャーに与える振動の周波数は、100Hz以上、1MHz以下であることを特徴とするレーザープラズマ発生方法。

【請求項8】 請求項6又は7に記載のレーザープラズマ発生方法において

ノズルあるいはアパーチャーに与える振動の振幅は、1μm以上であることを特徴とするレーザープラズマ発生方法。

【請求項9】 請求項3～8のいずれかに記載のレーザープラズマ発生方法において、

液滴化した微粒子混合流体をプラズマ発生空間に供給する前に、液滴中の媒質である流体の蒸発あるいは昇華を行う空間を設けることを特徴とするレーザープラズマ発生方法。

【請求項10】 請求項9に記載のレーザープラズマ発生方法において、液滴化した微粒子混合流体中の媒質流体の蒸発あるいは昇華を促すために、レーザー照射その他の加熱を行うことを特徴とするレーザープラズマ発生方法。

【請求項11】 請求項1～10のいずれかに記載のレーザープラズマ発生方法において、

粒子集合体を帯電する手段と帯電した粒子集合体の軌道を電磁気的に制御する手段とを備えたことを特徴とするレーザープラズマ発生方法。

【請求項12】 請求項1～11のいずれかに記載のレーザープラズマ発生方法において、

粒子集合体を構成する超微粒子の直径は1μm以下であることを特徴とするレーザープラズマ発生方法。

【請求項13】 請求項1～12のいずれかに記載のレーザープラズマ発生方法において、

粒子集合体を構成する微粒子は、錫あるいは酸化錫あるいはその他の錫を含む物質であることを特徴とするレーザープラズマ発生方法。

【請求項14】 請求項1～13のいずれかに記載のレーザープラズマ発生方法において、

粒子集合体の総質量は、直径 $5\text{ }\mu\text{m}$ の固体密度の単一微粒子の質量以上であることを特徴とするレーザープラズマ発生方法。

【請求項15】 請求項1～14のいずれかに記載のレーザープラズマ発生方法において、

粒子集合体の総質は、直径 $200\text{ }\mu\text{m}$ の固体密度単一微粒子の質量以下であることを特徴とするレーザープラズマ発生方法。

【請求項16】 請求項1～15のいずれかに記載のレーザープラズマ発生方法において、

粒子集合体を構成する微粒子として、短パルスレーザーを、微粒子を形成すべき元素を含む固体あるいは液体ターゲットに照射して剥離される物質を利用するなどを特徴とするレーザープラズマ発生方法。

【請求項17】 レーザーを物質に照射して得られるプラズマから輻射線を発生させるレーザープラズマ発生方法において、

固体あるいは液体ターゲットの短パルスレーザー照射による超微粒子の発生を、気体の流れる環境で行い、気体流を利用して超微粒子群をプラズマ発生領域へ搬送して、プラズマ生成用物質を供給することを特徴とするレーザープラズマ発生方法。

【請求項18】 レーザーを物質に照射して得られるプラズマから輻射線を発生させるレーザープラズマ発生装置において、

上記物質は、多数の超微粒子が凝集した粒子集合体であり、分子間力や帶電による凝集あるいは超微粒子の融点以下で気化する材料を凝集剤とすることを特徴とするレーザープラズマ発生装置。

【請求項19】 請求項18に記載のレーザープラズマ発生装置において、

レーザー照射による加熱あるいは荷電粒子の照射あるいはその他の熱的、電気的、機械的衝撃を与えて、粒子集合体の構成微粒子を分裂拡散させたのちに、プラズマ生成の主パルスを照射することを特徴とするレーザープラズマ発生装置。

【請求項20】 請求項18又は19に記載のレーザープラズマ発生装置に

において、

室温において液体である材料あるいは冷却によって液化する流体中に、粒子集合体を構成する超微粒子を混ぜ、その微粒子混合流体を噴流させて液滴化し、凝集剤としての流体を蒸発させて濃縮して粒子集合体を作成することを特徴とするレーザープラズマ発生装置。

【請求項21】 請求項18～20のいずれかに記載のレーザープラズマ発生装置において、

微粒子混合流体の媒質となる流体として、液体窒素、水あるいは有機溶媒を用いることを特徴とするレーザープラズマ発生装置。

【請求項22】 請求項20又は21に記載のレーザープラズマ発生装置において、

粒子集合体の超微粒子の数の変動を小さくするために、微粒子混合流体は、水素イオン指数の調整や攪拌その他の手法で、流体中で溶解している超微粒子を一様に分散させたことを特徴とするレーザープラズマ発生装置。

【請求項23】 請求項20～22のいずれかに記載のレーザープラズマ発生装置において、

噴出させるノズルあるいはアパーチャーに規則的振動を与えて微粒子混合流体を液滴化することを特徴とするレーザープラズマ発生装置。

【請求項24】 請求項23に記載のレーザープラズマ発生装置において、ノズルあるいはアパーチャーに与える振動の周波数は、100Hz以上、1MHz以下であることを特徴とするレーザープラズマ発生装置。

【請求項25】 請求項23又は24に記載のレーザープラズマ発生装置において、

ノズルあるいはアパーチャーに与える振動の振幅は、1μm以上であることを特徴とするレーザープラズマ発生装置。

【請求項26】 請求項20～25のいずれかに記載のレーザープラズマ発生装置において、

液滴化した微粒子混合流体をプラズマ発生空間に供給する前に、液滴中の媒質である流体の蒸発あるいは昇華を行う空間を設けることを特徴とするレーザープ

ラズマ発生装置。

【請求項27】 請求項26に記載のレーザープラズマ発生装置において、液滴化した微粒子混合流体中の媒質流体の蒸発あるいは昇華を促すために、レーザー照射その他の加熱を行うことを特徴とするレーザープラズマ発生装置。

【請求項28】 請求項18～27のいずれかに記載のレーザープラズマ発生装置において、

粒子集合体を帯電する手段と帯電した粒子集合体の軌道を電磁気的に制御する手段とを備えたことを特徴とするレーザープラズマ発生装置。

【請求項29】 請求項18～28のいずれかに記載のレーザープラズマ発生装置において、

粒子集合体を構成する超微粒子の直径は1μm以下であることを特徴とするレーザープラズマ発生装置。

【請求項30】 請求項18～29のいずれかに記載のレーザープラズマ発生装置において、

粒子集合体を構成する微粒子は、錫あるいは酸化錫あるいはその他の錫を含む物質であることを特徴とするレーザープラズマ発生装置。

【請求項31】 請求項18～30のいずれかに記載のレーザープラズマ発生装置において、

粒子集合体の総質量は、直径5μmの固体密度の単一微粒子の質量以上であることを特徴とするレーザープラズマ発生装置。

【請求項32】 請求項18～31のいずれかに記載のレーザープラズマ発生装置において、

粒子集合体の総質は、直径200μmの固体密度単一微粒子の質量以下であることを特徴とするレーザープラズマ発生装置。

【請求項33】 請求項18～32のいずれかに記載のレーザープラズマ発生装置において、

粒子集合体を構成する微粒子として、短パルスレーザーを、微粒子を形成すべき元素を含む固体あるいは液体ターゲットに照射して剥離される物質を利用するなどを特徴とするレーザープラズマ発生装置。

【請求項34】 レーザーを物質に照射して得られるプラズマから輻射線を発生させるレーザープラズマ発生装置において、

固体あるいは液体ターゲットの短パルスレーザー照射による超微粒子の発生を、気体の流れる環境で行い、気体流を利用して超微粒子群をプラズマ発生領域へ搬送して、プラズマ生成用物質を供給することを特徴とするレーザープラズマ発生装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、レーザーを物質に照射して得られるプラズマから輻射線を発生させるレーザープラズマ発生方法及び装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

本発明は、室温で固体で存在する元素も、長時間連続でレーザープラズマの材料として供給できる方法およびそれを用いた輻射光源を提供することを目的とする。

短パルスレーザーを照射して生成される高温高密度プラズマはEUV領域からX線領域に亘る輻射を発生する高輝度光源である。輻射されるスペクトルは、レーザー照射条件とプラズマを構成する元素の種類で大きく異なり、用途によってプラズマ化する材料及びレーザー照射条件の最適化が必要である。

【0003】

例えば、45nm世代以降のリソグラフィー技術として、波長13nmの極端紫外光(EUV)を用いるEUVリソグラフィー(EUVL)が最有望視され、その光源としては、プラズマ光源しかない。EUVLで用いられる多層膜反射鏡はMo/Siであり、その反射スペクトルはピーク波長が13nmから14nmであり、バンド幅は2-3%であるので、光源も、それに適したスペクトルが必要である。

プラズマを数%のバンド幅の光源として用いる場合には、4d-4fバンド発光を利用するのが最適であることは、1970年代初めにSugar(非特許文献1参照)が始ま、1980年代に行われたSugarとO'Sullivanの研究によって明らかにされてい

る。4d-4fバンド発光のピーク波長は元素の原子番号で決まっており、13nmにピークを持つのが原子番号が50である錫であることも明らかになっている（非特許文献2参照）。従って、13nm光が必要なEUVL用の光源として、錫を用いるのが最適であろうことは周知である。

【0004】

ところが、欧米で行われているEUVL用光源の開発では、もっぱらXeが用いられてきた。原子番号が54であるXeプラズマの場合は、4d-4fバンド発光のピークは1nmにあり、13nmでの発光強度はそれほど強くないにも係わらず、Xeが用いられている理由は、リソグラフィーに於いては、プラズマ光源からのEUV光を捕集する集光鏡の寿命は1年以上、ショット数にして 10^{12} ショット程度以上、が要求されるので、プラズマ光源には超クリーン性が求められるからである。固体平板にプラズマを生成する場合には、夥しい量のデブリと称される μm 程度の微粒子が発生し、周辺の光学素子の汚染が甚だしいことが周知である。90年代半ばに、ガスフローやターゲットのテープ化などの幾つかのデブリ低減手段が試みられたが、EUVL用光源にはなり得ないと判断された（非特許文献3参照）。一方、室温で気体であるXeを用いれば、光学素子の表面に達しても付着せず、汚染が軽微に止まるだろうとの期待があり、研究開発が行われてきた。実際に、Xeの付着による汚染は観測されていない。

【0005】

このように、Xeプラズマの技術がもっぱら開発されてきたが、ここに来て、錫を使わざるを得ない状況が出てきた。それは、必要とされるEUVパワーが、数年前は数Wであったが、種々の理由で、現在は100Wに大きく引き上げられたからである。投入するレーザーエネルギーと得られる13nm光のエネルギーの比である変換効率が低いXeを用いると、大きなパワーを得るために、相当のパワーの励起レーザーが必要になり、コストが膨大化する問題がある。さらに、プラズマ光源を発生させる真空空間の冷却が技術的ネックになりつつある。

変換効率の向上を期待して錫を用いようとしても、デブリ問題が解決できなければ、リソグラフィー用光源にはなり得ない。10年弱前に一旦、デブリ問題は解決不能であると判断された訳であるから、新発想が必要である。

【0006】

(必要な質量)

先ず、供給すべき質量を知っておく必要がある。EUVL用光源としてのプラズマに関しては、本発明者が詳細な理論的考察を行っている（非特許文献4参照）。それに依れば、電子温度が30-50eVで、直径は $500\text{ }\mu\text{m}$ 前後、電子密度は一様で $10^20/\text{cm}^3$ 以上が必要である。13nm用光源として最適な錫の場合、電離数は8前後であるので、必要な質量は

$$1\times10^{20}\times(1/8)\times100\times(1/2)/20^3\times1/(6\times10^{23}) = 1.2\times10^{-7} \text{ g} \quad \text{つまり、} 0.1\text{ }\mu\text{g程度に} \\ \text{なり、比重7の固体密度では、直径} 30\text{ }\mu\text{mの球と同程度である。}$$

このことから、一様な電子密度 $10^{20}/\text{cm}^3$ で直径が数百 μm のプラズマを生成するため、直径数十 μm の单一球と同程度の総重量を有するターゲット材料を供給することが必要である。

【0007】

(Xeガスへの混合)

固体材料である錫を微粒子にしてXeガスに混合させて噴出させれば、13nm光強度が増大するだろうとの提案がMatsuiら（特許文献1参照）によって行われた。しかし、この提案には、二つの問題がある。一つは、微粒子はガスで搬送中に拡散し大半がプラズマ生成領域に供給されず、環境にまき散らされることである。プラズマが生成されると、その圧力は10,000気圧にも達し、その圧力で微粒子混合Xeガス吹き飛ばされることでも、微粒子の撒き散らしが増幅される。これにより環境が汚染され、また周辺物質が破損される。もう一つは、微粒子の拡散が大きく、プラズマ発生領域に供給できる微粒子の密度が低くなり、輝度の高いプラズマが生成できることである。つまり、錫を微粒子を混合したXeガスを噴出させる方法では、微粒子撒き散らしのためデブリフリー化が困難で、しかも、供給できる微粒子密度が低いので、13nm光強度の増大効果は大きくない。

【0008】

(液滴)

液滴を利用することも考えられた。噴出材料が気体だと、粒子間の衝突で直ぐに拡散してしまって、吹き出し口近傍でしか大きな密度が得られないのに、Xeジ

エットの場合も、断熱膨張冷却の利用あるいは液化Xeを噴出させるなどの改良が進められてきた。しかし、噴出物を液体に変えても、流体の不安定性の成長により、吹き出し口からの距離が大きくなると多数の液滴に分裂し、1cm以上の長い距離に亘っての連続ジェットの形成は困難である。雑音が成長して多数の液滴に分裂すると、その分裂はランダムであり、制御不能になるが、強制振動を与えて強制的に一つの液滴にする手法がある。一旦液滴化すれば、後は安定して飛行するので、安定なターゲット材料供給が可能になる。プラズマ生成用に液滴を用いる試みは古く1973年から行われている。1960年代からレーザー核融合用のターゲット供給として、固体ペレットでターゲット供給をすることが検討されていたが、その代替手段として、SchwennとSigel(非特許文献5参照)が、液体ジェットを生成する実験を報告している。従って、デブリを減らすために液滴を用いることは、レーザープラズマの専門家であれば思いつくことである。1990年代半ばには、Herzら(例えば、非特許文献6参照)が液滴をターゲットとするX線発生の実験を行っている。

【0009】

X線の波長は元素によって大きく異なり、3.37nmを発生させるには炭素を用い、2.2nmの発生には酸素を用いることは専門家の常識であるので、必要な波長によって、液滴の材料として、酸素を主成分とする水を用いたり、炭素を含むアルコールを用いることになる。電子密度、プラズマ温度の評価を目的に、LiClあるいはNaClを含む水液滴をプラズマ化する実験が、Eickmansら(非特許文献7参照)によって報告されており、X線源としてNa, Mgなどが必要な場合に、それらの元素を含む化合物が溶液に含有させることができれば、それを液滴化することも容易に思いつくことである。実際、X線発生に適したCuを用いるために、エチレングリコールに硝酸銅溶液を溶かした液体ジェットの液滴化が行われ、5-20keV X線の1kHz繰り返し発生が実現されている(非特許文献8参照)。13nm用光発生には錫が最適であることは周知であるので、硝酸錫、硫酸錫溶液を用いた液滴をターゲットとすることも、容易に思いつくことである。

しかし、錫を含む溶液を単純に液滴化することには、二つの問題がある。一つは、均一プラズマの生成ができないこと。二つ目に、高真空化が容易でないこと

。である。単一の微粒子をターゲットにしても、大きな直径の均一なプラズマは生成されない。

【0010】

図1に、波長 $1\text{ }\mu\text{m}$ のレーザーを固体平板に照射した場合の密度分布の時間変化を、一次元流体コードで数値シミュレーション計算した結果を示す。レーザーを吸収して高温化された物質が真空中に吹き出し、図1に見られるように、数十 nm/ns のオーダーの速度で固体ターゲットは削られる（アブレーション）が、図2に見られるように、EUV発光強度の強い $3\times 10^{-3}\text{ g/cm}^3$ の近傍の領域の大きさは殆ど変わっていない。つまり、固体ターゲットの直径が数十 μm 以上の場合、図1に見られるように、ターゲット表面が削られ照射時間とともにターゲットは細っていくが、固体密度の領域は常に存在し、一様な密度のプラズマは生成されず、発光強度の高い臨界密度近傍の密度のプラズマの領域は広がらず、 $3\times 10^{-3}\text{ g/cm}^3$ の近傍の発光領域は、図2に見られるように殆ど初期径のままである。

【0011】

すると、直径 $500\mu\text{m}$ の高輝度の光源を生成しようとすると、直径 $500\mu\text{m}$ の液滴が必要になる。プラズマとして利用するのは表面の $1\mu\text{m}$ 程度でしかないので、百倍も余分な物質を光源チャンバー内に放出することになる。これは、汚染物質を増大させることであり、望ましくない。周囲の光学系を汚染するだけではなく、EUV光の減衰も引き起こす。

EUV光の透過率を90%以上にするには、光源チャンバー内の真圧度は、酸素の場合、 0.1 Pa 程度以下が必要である。液滴直径が $500\mu\text{m}$ の時、その大半の質量を占める溶媒が水であれば、レーザー照射で気化されて、 0.1 Pa の酸素が5リットル作られる。EUVL光源は 10 kHz 程度で運転することが求められるが、すると、 0.1 Pa の窒素が1秒、つまり10,000ショットで、50,000リットル作られることになる。これを排気するのは真空ポンプにとってかなりの負担であり、排気すべき気体量を $1/50$ 以下に減らすことが必要である。できれば、発生気体量が $1/1,000$ 程度に少ないことが望ましい。つまり、液滴の直径は $50\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。

【0012】

【特許文献1】

米国特許第5,991,360号明細書

【特許文献2】

特許第2897005号公報

【非特許文献1】

Sugar, Phys. Rev. B5 (1972) 1785

【非特許文献2】

G. O' Sullivanand and P.K.Carrol, J.Opt.Soc.Am. 71 (1981) 227

【非特許文献3】

H. A. Bender, D. O' Connell, W.T.Silfvast, Appl.Opt.34 (1995) 6513

【非特許文献4】

富江：“EUVリソグラフィー用プラズマ光源に関する技術的考察”、産総研技術報告 AIST01-A00007, (2002年 1月)

【非特許文献5】

SchwennとSigel, J.Phys. E: Sci. Instrum. 7 (1974) 715

【非特許文献6】

Herz et al., Opt. Commun. 103 (1993) 105

【非特許文献7】

Eickmans et al., Appl. Opt. 26 (1987) 3721

【非特許文献8】

R.J.Tomkins et al., Rev. Sci. Insturum. 69 (1998) 3113

【0013】**【発明が解決しようとする課題】**

上に述べたように、プラズマから発光するEUV光の変換効率を大きくするために、プラズマ生成の材料には、波長毎に最適な材料を利用する必要がある。それが室温で固体である場合には、デブリが発生しない方法でターゲット材料を供給する必要があり、これまで幾つかの提案があるが、それぞれ問題点があり、解にはならない。

デブリフリーなプラズマとして、本発明者は、ターゲットをキャビティ構造に

する方式を提案し（特許文献2参照）、実際にデブリフリーになると言う実験結果を報告しているが、得られるプラズマ密度を高くするのが容易でないために変換効率を高くするのが容易でないことと、プラズマと固体の距離を大きくするのが容易でないためにクリーン化が不十分であるという問題がある。

【0014】

錫を微粒子にしてXeガスに混合させて噴出させる提案がMatsuiによって行われたが、搬送される微粒子の大半がチャンバー内にまき散らされ環境を極度に汚染する上に、プラズマ発生領域に供給できる微粒子の密度が低くて輝度の高いプラズマが生成できない。

必要な元素を含む物質を溶解した溶液を液滴化する方式の提案については、均一プラズマの生成ができない、必要な元素の密度を高くするのが容易でない、光源チャンバー内の高真空化が容易でない、という問題がある。

本発明は、これらの従来の提案の問題点を克服して、周囲の固体から十分に離れた場所に、十分に高い密度で、デブリを環境にまき散らさないで、固体材料を供給する手法を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明のレーザープラズマ発生方法及び装置は、レーザーを物質に照射して得られるプラズマから輻射線を発生させる。この物質は、多数の超微粒子が凝集した粒子集合体であり、分子間力や帶電による凝集あるいは超微粒子の融点以下で気化する材料を凝集剤とすることを特徴としている。

また、本発明のレーザープラズマ発生方法及び装置は、レーザーを物質に照射して得られるプラズマから輻射線を発生させる。固体あるいは液体ターゲットの短パルスレーザー照射による超微粒子の発生を、気体の流れる環境で行い、気体流を利用して超微粒子群をプラズマ発生領域へ搬送して、プラズマ生成用物質を供給することを特徴としている。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、例示に基づき、本発明を説明する。但し、ここで説明する溶媒、溶質、

液滴生成条件、濃縮方法その他全て一例に過ぎず、専門家なら思いつく全てのバリエーションの採用が可能である。

図3は、超微粒子を含む溶液の液滴化を説明する図である。図示したように、液滴生成用真空容器に、ノズル2から、直径数十nmの錫微粒子3を含む溶液を50 μm から1mmの直径のジェット4として噴出させる。その際、光源発生の繰り返し数以上の振動数の強制振動をノズル2に与え、連続ジェット4を液滴5に分裂させる。液滴化の安定度を高くするために、真空ポンプその他の要因によるノズルの振動の振幅を極力抑制し、ノズルに与える強制振動の振幅は、ノズルに働く外乱による振動の振幅より十分に大きくする。液滴中に含まれる超微粒子数の安定度を高めるため、貯蔵タンク内の溶液の水素イオン指数の調整や攪拌するなどの手段で、溶液中の超微粒子濃度の均一性を高める。

【0017】

図4は、液滴の溶媒を蒸発させ、微粒子濃度を濃縮した微粒子集合体を生成することについて説明する図である。微粒子濃度を高めた微粒子集合体8を、プラズマ発生用真空容器9に供給するために、図4に示すように、レーザー6で液滴5を加熱し、溶媒7を蒸発させる。液滴を安定に生成するための大量の溶媒を予め蒸発させた上でプラズマ発生用真空容器9に供給することで、真空容器9の真空度の低下が抑制できる。高濃縮化後の微粒子集合体8の直径は数十 μm になる。凝集剤としての溶媒を、ほぼ蒸発させることで、真空容器9の排気ポンプの負担を小さくできる。微粒子集合体8は、溶媒が完全に蒸発した後も、分子間力及び帯電による凝集力で凝集させられる。

液滴発生用真空容器1は、溶媒の大量の蒸発により数Paを越える低真空になる。一方、プラズマ発生用真空容器9では、0.1Pa以下の真空度が必要である。このため、両真空容器間は微小径のアパーチャーで結合して、十分な差動排気が行える構造にする。

【0018】

図5は、大きな径のプラズマ生成の際、密度の一様性を上げることについて説明する図である。一様な密度のプラズマ生成の支援のために、プラズマ化の前に、図5に示すように、数十 μm 径になっている微粒子集合体8に微粒子集合体分

分裂用レーザー10を照射する。分裂用レーザー10の照射により、集合体を構成する微粒子が溶解して合体すると、微粒子集合体にした意味がなくなるので、分裂用レーザー10には、極短パルスレーザーを用いるのがよい。極短パルスレーザー光を吸収した微粒子は、温度が上昇し膨張し、重心がしだけ移動する。短い時間tで重心移動がなされると、大きな加速度 α が発生することになり、凝集体に力Fが加わることになる。微粒子の質量をmと置けば、 $F=m\alpha$ であり、 $\alpha=L/t^2$ であるので、温度上昇時間tが極めて短ければ、極めて大きな衝撃を集合体に与えることが出来る。つまり、分裂用レーザー10としては、ピコ秒パルスやフェムト秒パルスを用いると、効果が大きい。例えば、100フェムト秒のレーザーを1J/cm²程度のエネルギー密度で照射すれば、100nm以上の直径の微粒子は、分子間力による凝集力に打ち勝って、分離する程度の加速度が得られる。照射エネルギー密度を上げれば、それに比例して大きな加速度を貰うことになり、その反作用として微粒子集合体に大きな衝撃を与えられるが、温度上昇が大きすぎると溶解して微粒子の合体が始まるので、照射エネルギー密度には上限がある。微粒子集合体全体がひとかたまりにならなければ良いので、表面の何層かの微粒子が合体することは許容できる。

分裂用レーザー10の照射後数百nsから数μsで、超微粒子3は、直径数百μmの直径の領域に拡散された状態11になる。この状態になってからパルスレーザー12を照射して、プラズマEUV光源を生成する。強力な13nm光を発生させる場合には、プラズマの直径は500μm程度で、プラズマ温度は30-50eVにするのが良い。電子密度は10²⁰/cm³程度になるように、微粒子集合体の質量は調整しておくのが良い。パルスレーザー12は波長1μm、パルス幅10ns程度とし、パルスエネルギーは数十mJから数百mJにするのが良い。

【0019】

図6は、微粒子集合体を帯電させ、電磁気的手法で、その軌跡を制御することについて説明する図である。微粒子集合体8が供給される空間位置の精度を上げるために、図6に示すように、電子銃13あるいはイオン銃によって、荷電粒子14を微粒子集合体8に付与し、帶電させ、電極15でその軌道を制御する。

微粒子集合体8の発生時刻及び速度に若干の変動が生じる可能性があるが、そ

れは、モニター用CWレーザーのビーム光路16を微粒子集合体8が横切る時刻を検出器17で検出して、プラズマ生成用パルスレーザー12のタイミング制御回路に与えて、同期を取る。

【0020】

(超微粒子の集合体化)

本発明は、直径数十 μm の单一球と同程度の総重量を有するターゲット材料を、多数の超微粒子群として供給する手段を提供する。図1に見えるように、直径10 μm 以下の超微粒子は、数ナノ秒レーザーの照射で、固体密度の核を残すことなく気化される。超微粒子群を、直径数百 μm の空間に一様に分散させたのちレーザー照射をすることで、直径数百 μm の一様な密度のプラズマが生成できる。直径10 μm の微粒子を27個凝集させた集合体でも良いが、プラズマ化の前に微粒子を拡散させる際の一様性を増すためには、凝集される微粒子の数が多い方がほしい。直径1 μm の超微粒子を凝集させる場合には、直径30 μm の单一球の重量と等しくするには、20,000個を一つの微粒子集合体にすることになる。

【0021】

(凝集剤)

直径30 μm の单一球と等しい質量を、直径0.1 μm の超微粒子群で供給するには3E7個の超微粒子が必要である。超微粒子は質量が小さく熱運動速度が小さくないため、超微粒子群は小さくない拡散角度を持っており、長距離を飛行させると、広い空間に飛散してしまう。

のことから、本発明では、分子間力及び帶電による凝集力あるいは凝集剤を用いて、超微粒子を凝集する手段を提供する。凝集剤としては、液体窒素、水あるいは有機溶媒室温において気体あるいは液体になる流体を媒質として用いることで、新たなデブリ及び汚染物質発生源を作らない。その溶媒流体中に、プラズマ材料になる超微粒子を混合分散させ、その混合流体を液滴化することで、必要な質量の超微粒子集合体を連続的に作成できる。液滴毎の超微粒子の重量の変動を小さくするために、攪拌その他の手法を用いて、流体中で溶解している微粒子を一様に分散させる。

【0022】

(振動)

ノズルから液体を噴出させると、噴出直後は連続ジェットであるが、ある一定距離飛行した後、液滴分裂する。液滴分裂が始まる距離は、ノズル径、噴出速度、液体の粘性により異なる。連続ジェットの液滴分裂は、流体の不安定性によりものであり、通常は揺らぎが大きく、安定した液滴生成はできない。

本発明は、安定な液滴生成のために、ノズルあるいはその他の手段で噴出液体に、液体噴出方向あるいは、任意の方向への振動を与える手段を提供する。

この強制振動による液滴生成の安定化を行った例を図3に示す。

【0023】

(濃縮化)

その中に比重7の固体密度で直径 $50\text{ }\mu\text{m}$ の单一球の重量である $0.1\text{ }\mu\text{g}$ 程度になる超微粒子が含まれてさえいれば、液滴の直径が直径 $500\text{ }\mu\text{m}$ でも良い、という訳ではない。従来技術の説明で述べたように、EUV光の吸収を避けるためにチャンバーの圧力を十分低く保つには、溶媒液滴の直径は $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。

一方で、安定した液滴生成のためには、溶質超微粒子の密度は、十分低い必要がある。従って、液滴径は十分大きい必要がある。また、液体ジェットによる液滴生成に於いては、液滴の径は液体ジェットの径の2倍程度であり、連続で発生する液滴の間隔と液滴径の比は4倍程度であり、液滴間隔と液滴径の比は任意の大きな値にすることができない。

【0024】

本発明は、液滴の安定生成のためにノズルからは大きな液滴を発生させながら、プラズマ光源生成時の微粒子集合体の直径を十分小さくするために、図4に示すように、溶媒を蒸発させて液滴中の超微粒子の含有濃度を高くして、液滴径を小さくする手段を提供する。

濃縮は、液滴からの媒質の蒸発あるいは昇華によって行われるが、濃縮の程度は、液滴の温度、飛行距離の制御によって、制御する。液滴の温度制御は、赤外線あるいは微弱なレーザー照射その他の加熱手段で液滴を加熱することによって可能である。プラズマ発生用真空容器の圧力上昇を防ぐため、別空間を設けて濃縮

を行う。

【0025】

(集合体の誘導)

液滴中の超微粒子群濃度を濃縮したりその他いろいろな要請で、液滴生成地点からプラズマ生成地点までの距離が大きくなる。すると、パルスレーザーが集光される場所を液滴が通過しないことも懸念される。このため本発明は、図6に示すように、電子シャワーの暴露その他の方法により液滴を帯電させる手段と帯電した液滴の運動を電気的に制御する手段とを提供する。

【0026】

(超微粒子の分散)

生成されるプラズマの密度の一様性を高めるには、プラズマ生成用のパルスレーザーを照射する前に、集合体内の超微粒子を予め分散させておくことが有効である。本発明は、図5に示すように、微粒子集合体中の超微粒子群を必要な広さの空間に分散させる手段も提供する。

微粒子集合体中の凝集剤として作用する液滴化の溶媒が、室温において気体あるいは液体である流体なので、赤外線あるいは微弱なレーザー照射その他の加熱手段で微粒子集合体の凝集剤を加熱することで液滴媒質は蒸発拡散し、それに伴って溶質である超微粒子も分散運動を開始する。必要に応じて、超微粒子そのものの弱いプラズマ化を行っても良い。超微粒子群が、必要な広さの空間に分散した後に強力パルスレーザーの照射を行うことで、均一な密度分布の光源プラズマが生成できる。

溶質は、プラズマ発生空間でプラズマ化され後にガス化するので、環境への影響が小さな窒素を用いるのが望ましく、液体窒素が適当な溶質であるが、酸素を発生する水も適当である。さらには、微粒子の溶解の容易さや、液滴化の容易さその他種々の条件により、炭素を含む有機溶媒、その他の溶媒も用いられる。

【0027】

(蒸発での超微粒子生成)

液体に溶かして液滴化する超微粒子の径は、プラズマ生成用のレーザー照射で固体核がなくなる程度に小さければ良い。その大きさは、レーザー照射条件で異

なるが、単一パルスの場合、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 程度以下である。つまり $10\text{ }\mu\text{m}$ 程度であれば、生成されるプラズマの密度はある程度一様になるが、その一様性を高めるには、微粒子集合体を構成する超微粒子の数は大きいことが望ましく、数十nm程度から数百nmにすることが望ましい場合もある。

数十nmから数百nmに径の超微粒子を作成する方法としては、その超微粒子材料の蒸気を凝集させる手段が採用可能である。超微粒子を溶媒に混合させることができると、超微粒子材料の蒸気を溶媒に送りこんで、溶媒中で超微粒子化することも可能である。

【0028】

(アブレーションでの超微粒子生成)

また、本発明で用いる超微粒子は、パルスレーザー照射による熱衝撃で発生することも可能である。この場合、固体錫にパルスレーザーを照射して溶融化と超微粒子飛散を同時に行うことが可能であり、あるいは、溶融させた液体錫を用意し、その表面から超微粒子を飛散させるための熱衝撃発生用に、パルスレーザー照射その他のパルス加熱手段を用いることが可能である。

【0029】

(気流での搬送)

用いる超微粒子の径がある程度以上大きくなると、熱運動効果が小さくなり、また搬送すべき距離がそれほど大きくない場合は、微粒子群の拡散を抑制するための液滴化による凝集は必ずしも必要でなくなる。しかし、利用されないで環境にまき散らされる微粒子の数を抑制するためには、微粒子群の供給は、連続的ではなくパルス的に行うことが望ましい。

このことから、本発明は、パルスレーザーによるアブレーションを利用して、直径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上でおよそ $1\text{ }\mu\text{m}$ 前後である超微粒子群を発生させ、その集団を気流で搬送する手段を提供する。

【0030】

固体平板をパルスレーザー照射することで、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ をピークとする粒径の微粒子が発生することが観測されており、このレーザープレーションを気流中でおこなうことで、発生された微粒子群を気流に乗せることができ、細管を通して、プ

ラズマ発生用の真空領域に導くことができる。搬送用のガスには、窒素ガス、ヘリウムガス、空気など、種々のガスの利用が可能である。

気流での搬送では、微粒子群の拡散が避け得ないので、拡散させないで搬送できる距離にはある程度の限界はある、しかし、一方で、液滴の場合は、溶媒の蒸発によって光源発生用真空容器の圧力低下が避けがたい状況も起こりえるが、気流による搬送の場合は、この問題が軽減される利点がある。

【0031】

【発明の効果】

本発明は、ターゲット材料を微粒子集合体の形状で供給することで、周囲の固体から十分に離れた場所に、十分に高い密度で、デブリを環境にまき散らさないで、固体材料を供給することができる。

また、本発明は、超微粒子を溶解した溶液を液滴化し、のちに、溶媒を蒸発させて濃縮化して、微粒子集合体を生成することで、kHzを越える高繰り返し供給と、プラズマ生成領域への高精度のガイディングが可能になる。

また、本発明は、微粒子集合体をプラズマ発生用真空容器に導く前に、超微粒子を含む液滴の溶媒を蒸発させることで、プラズマ発生用真空容器内の真空度の劣化を防ぐことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

直径 $20\mu\text{m}$ の球ターゲットがレーザー照射されたときの密度プロファイルの時間変化を示す図である。

【図2】

直径 $20\mu\text{m}$ の球ターゲットがレーザー照射されたときの密度プロファイルの時間変化を示す図である。

【図3】

超微粒子を含む溶液の液滴化を説明する図である。

【図4】

液滴の溶媒を蒸発させ、微粒子濃度を濃縮し、微粒子集合体を生成することを説明する図である。

【図5】

大きな径のプラズマ生成を説明する図である。

【図6】

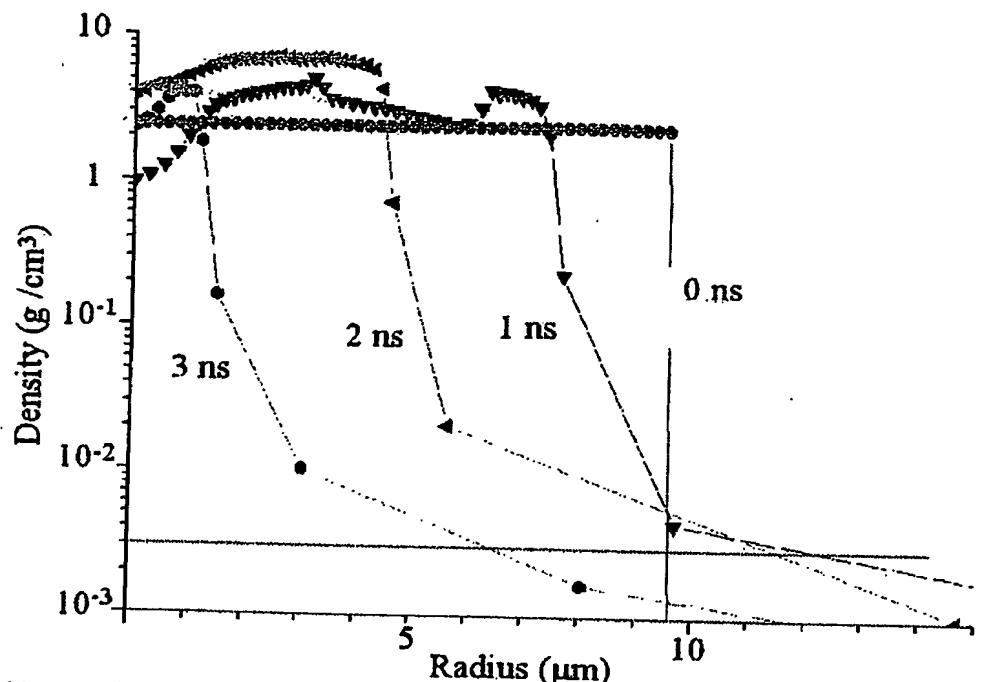
微粒子集合体を帯電させ、電磁気的手法で、その軌跡を制御することを説明する図である。

【符号の説明】

- 1 液滴生成用真空容器
- 2 ノズル
- 3 錫微粒子
- 4 ジェット
- 5 液滴
- 6 レーザー
- 7 溶媒
- 8 微粒子集合体
- 9 プラズマ発生用真空容器
- 10 微粒子集合体分裂用レーザー
- 11 拡散された状態
- 12 パルスレーザー
- 13 電子銃
- 14 荷電粒子
- 15 電極
- 16 ビーム光路
- 17 検出器

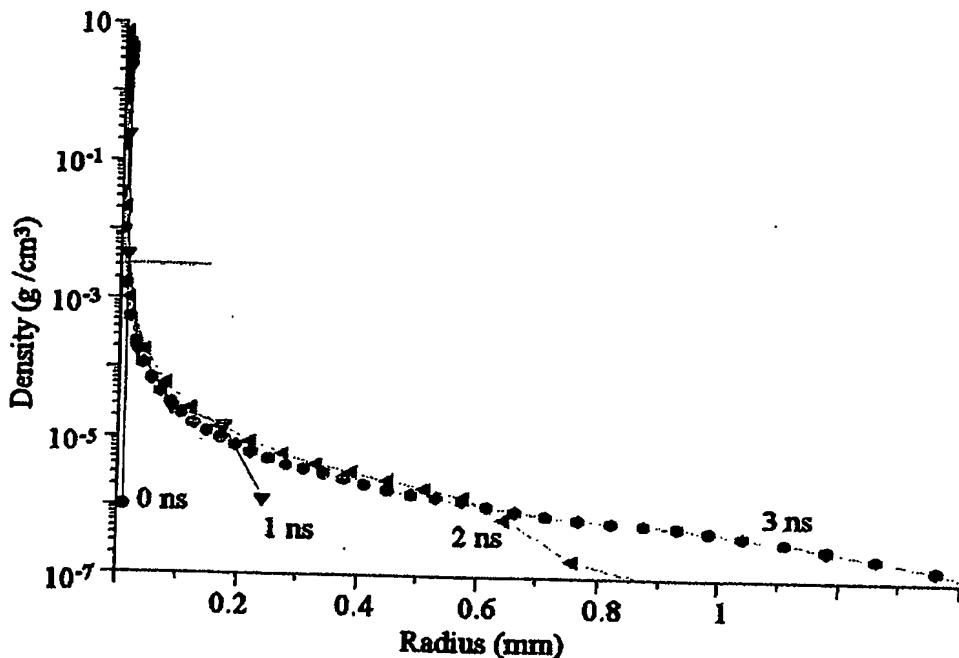
【書類名】 図面

【図1】



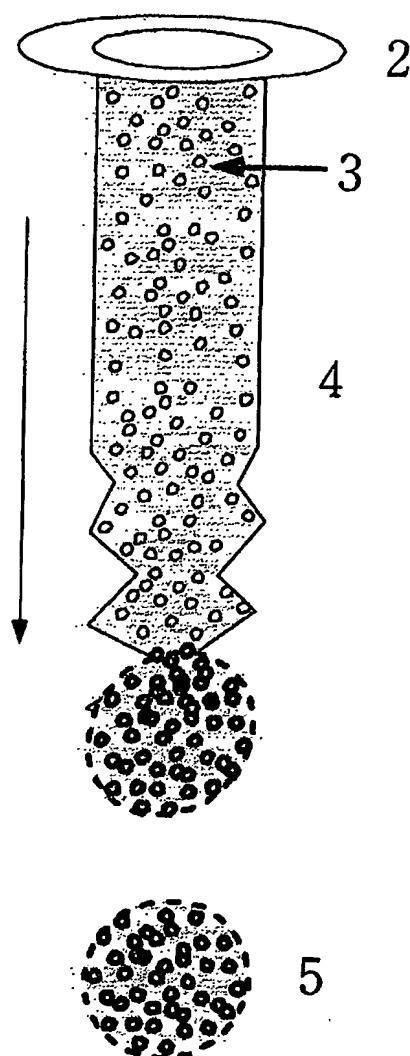
直径 $20\mu\text{m}$ の球ターゲットがレーザー照射されたときの密度プロファイルの時間変化。
表面から削られて高密度領域は小さくなるが、低密度領域の波形は変わらない。

【図2】



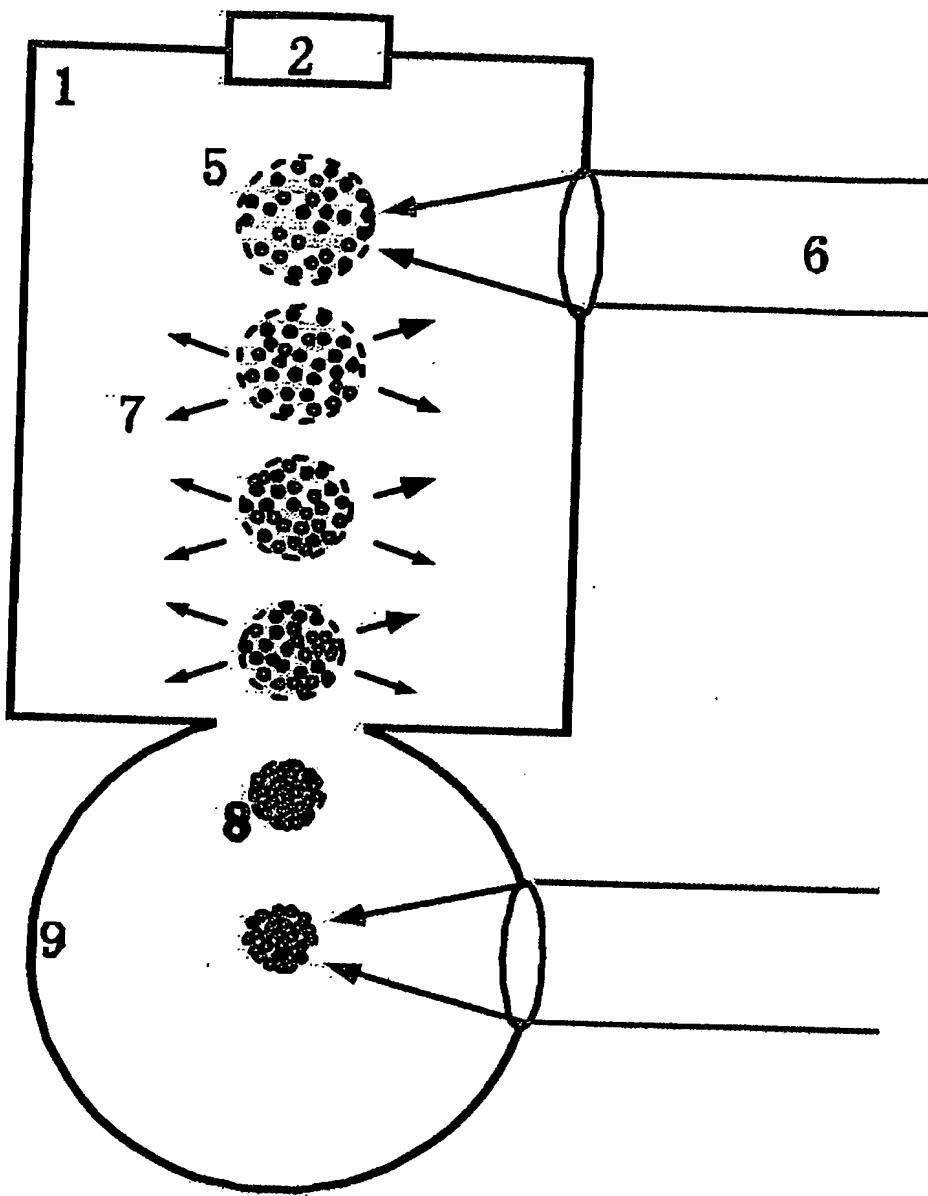
直径 $20\mu\text{m}$ の球ターゲットがレーザー照射されたときの密度プロファイルの時間変化。
プラズマの先端は進むが、低密度領域の波形と、EUV光を発する領域 ($10^{-3}\text{ g}/\text{cm}^3$ 近傍)
の大きさは、殆ど変化しない。

【図3】



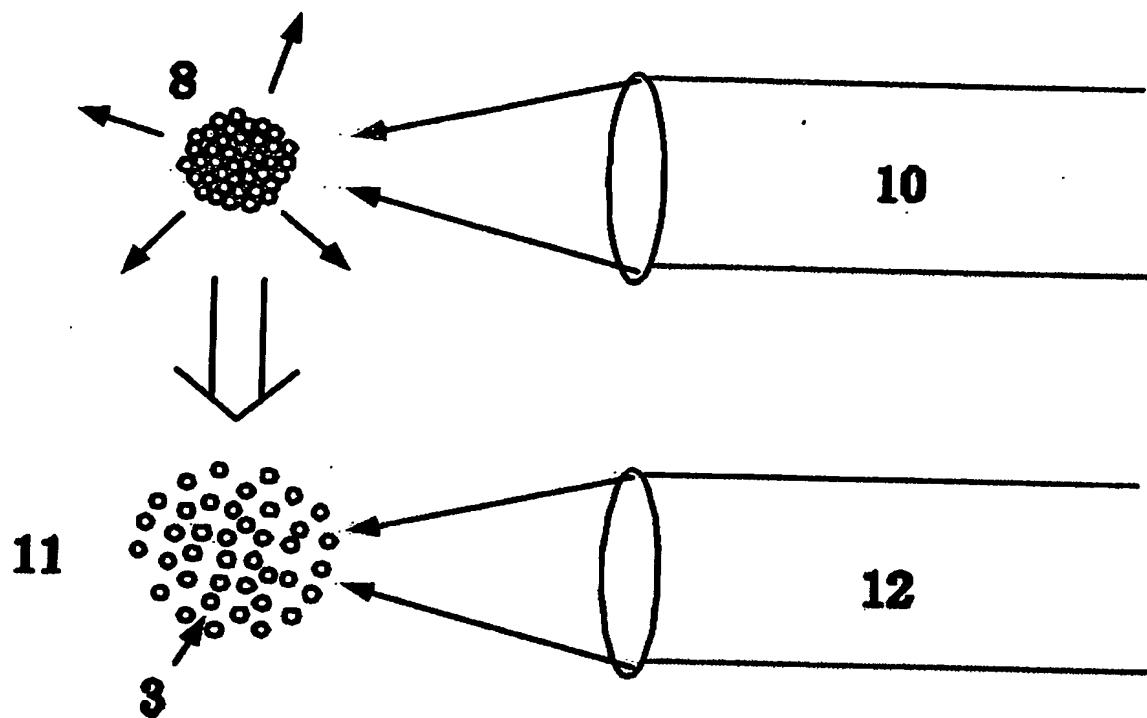
超微粒子を含む溶液を液滴化する。

【図4】



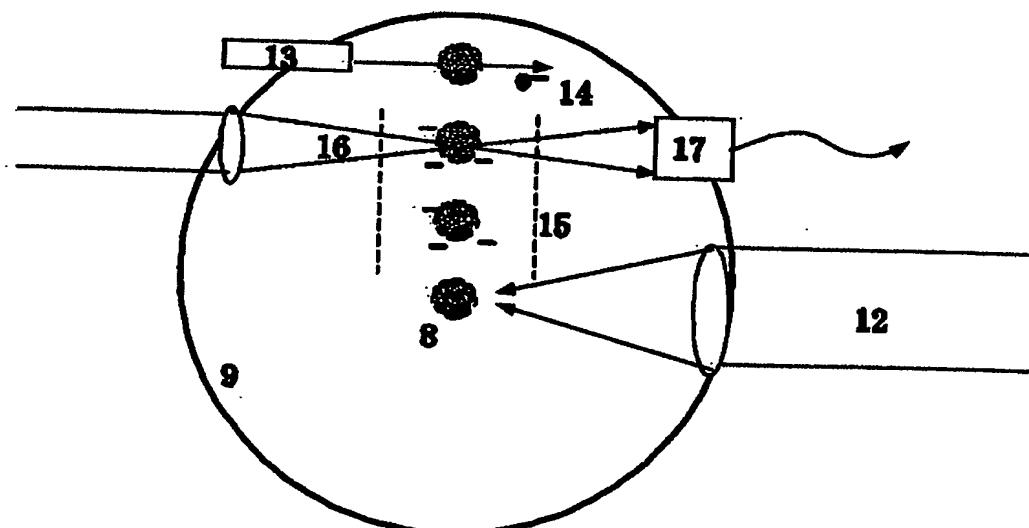
液滴の溶媒を蒸発させ、微粒子濃度を濃縮し、微粒子集合体を生成する。
液滴生成真空容器内で液滴の濃縮を行い、十分濃縮化した微粒子集合体
を供給することで、光源発生真空容器内の圧力上昇を抑制する。

【図5】



大きな径のプラズマ生成の際、密度の…様性を上げるげるため、弱く加熱するなどの方法で、微粒子集合体を拡散させた後に強力パルスレーザーの照射を行う。

【図6】



微粒子集合体を帯電させ、電磁気的手法で、その軌跡を制御する。ある場所を通過するタイミングをモニターして、プラズマ生成レーザーのタイミングを調整して、両者の同期を取る。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 周囲の固体から十分に離れた場所に、十分に高い密度で、デブリを環境にまき散らさないで、固体材料を供給する手法を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、レーザーを物質に照射して得られるプラズマから輻射線を発生させる。この物質は、多数の超微粒子が凝集した粒子集合体であり、超微粒子の融点以下で気化する材料を凝集剤としている。微粒子濃度を高めた微粒子集合体8を、プラズマ発生用真空容器9に供給するために、レーザー6で液滴5を加熱し、溶媒7を蒸発させる。液滴を安定に生成するための大量の溶媒を予め蒸発させた上でプラズマ発生用真空容器9に供給することで、真空容器9の真空中度の低下が抑制できる。高濃縮化後の微粒子集合体8の直径は数十 μm になる。

【選択図】 図4

認定・付加情報

特許出願の番号 特願2003-080378
受付番号 50300471271
書類名 特許願
担当官 第一担当上席 0090
作成日 平成15年 3月25日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 3月24日

次頁無

出証特2004-3002484

特願2003-080378

出願人履歴情報

識別番号 [301021533]

1. 変更年月日
[変更理由]

2001年 4月 2日

新規登録

住 所
氏 名

東京都千代田区霞が関1-3-1
独立行政法人産業技術総合研究所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.